

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265474

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C07D493/04

(21)Application number : 09-068543

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.1997

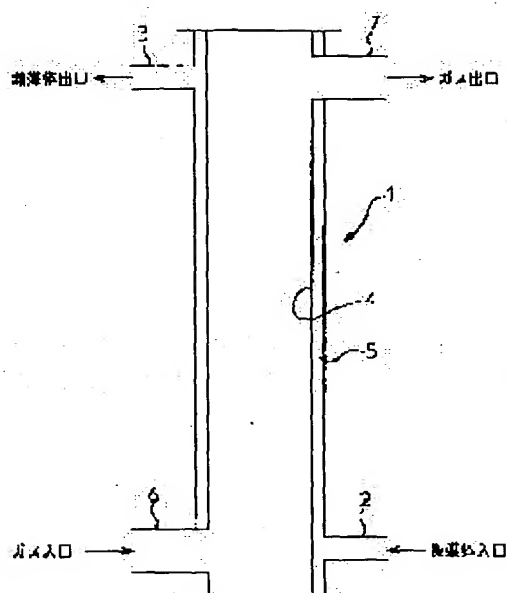
(72)Inventor : YABUUCHI TERUAKI
ISHIDA NORIMASA

(54) RECOVERY OF PYROMELLITIC ANHYDRIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for recovering pyromellitic anhydride, capable of recovering high-purity pyromellitic anhydride by improving a method for basically utilizing a heat source, carrying out the recovery by a relatively simple apparatus constitution, without causing inconvenience such as change in quality, etc.

SOLUTION: In this method for recovering pyromellitic anhydride by introducing pyromellitic anhydride-containing gas into an upright reclaimer 1 equipped with a crystal precipitating face for pyromellitic anhydride, precipitating pyromellitic anhydride as crystal on the crystal precipitating face 4 and taking out the pyromellitic anhydride, the crystal precipitating face 4 is heated to 210-260° C to release the crystal from the crystal precipitating face 4 and recover it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265474

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.⁹

C07D 493/04

識別記号

101

FI

C07D 493/04

101B

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願平9-68543

(22)出願日

平成9年(1997)3月21日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 数内 輝明

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 石田 徳政

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

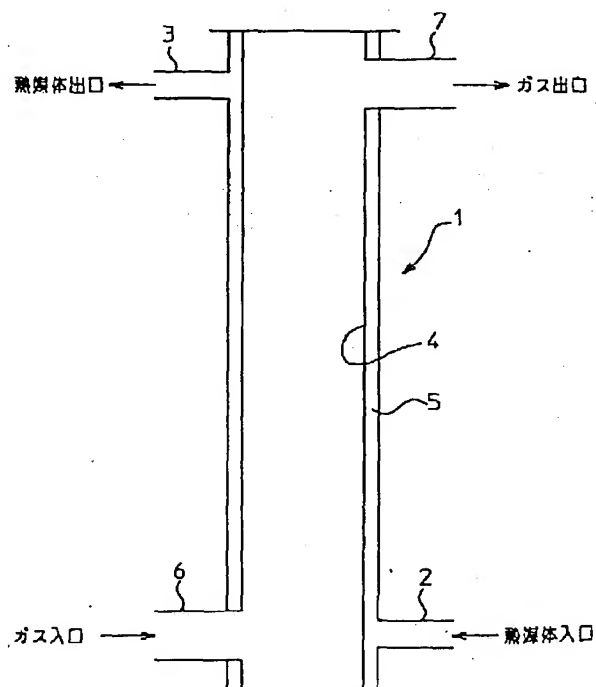
(74)代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)

(54)【発明の名称】 無水ピロメリット酸の回収方法

(57)【要約】

【課題】 基本的に熱源を利用する方法を改良し、比較的簡単な装置構成で実施でき、析出した結晶を簡単に且つ効率良く、しかも変質等の不都合を発生させることなく高純度の無水ピロメリット酸を回収することのできる無水ピロメリット酸の回収方法を提供する。

【解決手段】 無水ピロメリット酸の結晶析出面を備えた縦型回収器内に無水ピロメリット酸含有ガスを導入し、該無水ピロメリット酸を上記結晶析出面上に結晶として析出させた後、これを取り出す無水ピロメリット酸の回収方法において、該結晶析出面の温度を210～260℃に加熱することにより、前記結晶析出面から結晶を剥離させて回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水ピロメリット酸の結晶析出面を備えた堅型回収器内に無水ピロメリット酸含有ガスを導入し、該無水ピロメリット酸を上記結晶析出面上に結晶として析出させた後、これを取り出す無水ピロメリット酸の回収方法において、該結晶析出面の温度を210～260℃に加熱することにより、前記結晶析出面から前記結晶を剥離・落下させて回収することを特徴とする無水ピロメリット酸の回収方法。

【請求項2】 前記結晶析出面と接触する部分における結晶の昇華によって結晶を剥離・落下させる請求項1に記載の回収方法。

【請求項3】 結晶析出面は研磨処理が施されたものである請求項1または2に記載の回収方法。

【請求項4】 振動または衝撃を前記析出した結晶に与える請求項1～3のいずれかに記載の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、昇華性物質の1種である無水ピロメリット酸を、高純度でしかも効率良く回収する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無水ピロメリット酸は昇華性物質であり、主にポリイミド樹脂などの耐熱性高分子の原料として、またエポキシ樹脂の硬化剤として有用である。そのような無水ピロメリット酸を高純度に生産する方法としては、例えば特公昭47-18745号に示されるように、気相酸化法によって製造されたガス状生成物、即ち、無水ピロメリット酸を含有する反応ガスから無水ピロメリット酸を析出する方法が知られている。この方法は、無水ピロメリット酸の結晶析出面を備えた回収器内に無水ピロメリット酸含有ガスを導入し、該無水ピロメリット酸を回収器内の結晶析出面に接触させ、熱交換によって冷却することにより高純度の無水ピロメリット酸をその上記結晶析出面上に結晶として析出させた後、回収器から結晶を取り出すものである。

【0003】しかしながら無水ピロメリット酸は、融点が286℃と高温の昇華性固体であることから、析出した結晶を回収器から取り出すことは容易でないという問題がある。

【0004】熱を利用した結晶の取出し方法としては、例えば特公昭61-121号には、昇華性物質に関して、結晶として付着成長させた後、該物質の結晶製造操作圧力の昇華点以上に付着壁面を昇温して付着結晶を昇華除去することにより、残余の成長結晶を壁面から離脱・落下させる方法について開示されている。しかしながらこの方法では、付着壁面を昇華点以上に昇温することを前提にしているので、融点が286℃の無水ピロメリット酸の結晶の取出しに適用した場合には、286℃以上の高温に加熱する必要があり、結晶の取出しに要する

エネルギーが無視できない範囲で増大するという問題が生じる。また無水ピロメリット酸のような昇華性有機化合物では、ある温度以上で分解または変質してしまい、工業的に致命的な問題となる場合も少なくない。

【0005】こうしたことから、熱源を利用せずに無水ピロメリット酸結晶を取り出す技術として、無水ピロメリット酸結晶を有機溶剤によって溶解して取り出す方法も提案されている（例えば、特公平5-60470号）。しかしながら、こうした方法では、無水ピロメリット酸結晶を取り出した後、有機溶剤を除去するために結晶を精製する工程が必要になり、それだけ作業が煩雑になるという新たな問題が生じる。

【0006】或は他の方法として、特公昭57-27722号には無水ピロメリット酸含有ガスを小孔を備えた冷却層で析出させ、櫛状またははけ状の歯を回転させて掻取る方法が示されている。また特開平4-131101号には、無水ピロメリット酸含有ガスに耐摩耗性の粒子を同伴させて冷却器内に導入し、粒子の衝突によって析出結晶を剥離する方法が示されている。更に、エアークッカー等の如く機械的衝撃を冷却器に加えて冷却面から結晶を剥離させる方法も知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれらの方法においても、次のような問題がある。即ち、上記特公昭57-27722号に記載の掻取り装置を備えれば、その駆動機構が複雑となって故障等のトラブルが多く、冷却器を設計する際に自由度が全くないという問題が生じる。また上記特開平4-131101号に記載の耐摩耗性粒子を同伴させる方法では、その耐摩耗性粒子を昇華性物質含有ガスと混合して冷却器内に導入し、結晶析出後、分離するための特別の装置が必要となって装置が大型化するという問題が生じる。更に上記エアークッカーによる衝撃を回収器に加える方法では、その衝撃に耐え得る強度が回収器に要求されるだけでなく、衝撃力が局部的に作用するため、均一に剥離させることが困難であるという問題があった。

【0008】本発明は以上のような従来の回収方法の課題を考慮してなされたものであり、その目的は、基本的には熱源を利用する方法を改良し、比較的簡単な装置構成で実施でき、析出した結晶を簡単に且つ効率良く、しかも変質等の不都合を発生させることなく高純度の無水ピロメリット酸を回収することができる無水ピロメリット酸の回収方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明方法とは、無水ピロメリット酸の結晶析出面を備えた堅型回収器内に無水ピロメリット酸含有ガスを導入し、該無水ピロメリット酸を上記結晶析出面上に結晶として析出させた後、これを取り出す無水ピロメリット酸の回収方法において、該結晶析出面の温度を210～26

0℃に加熱することにより、前記結晶析出面から前記結晶を剥離・落下させて回収する点に要旨を有する無水ピロメリット酸の回収方法である。こうした構成を採用することによって、前記結晶析出面と接触する部分における結晶の昇華圧によって結晶を剥離・落下させることができる。

【0010】尚本発明において、無水ピロメリット酸含有ガスとは、気相酸化法によって無水ピロメリット酸を得る場合の「空気+無水ピロメリット酸+その他のガス」に限らず、「無水ピロメリット酸+他の任意のガス」、および「無水ピロメリット酸ガス」が含まれ、その製造方法や混合比率は限定されない。

【0011】本発明方法において、(a) 結晶析出面は研磨処理が施されたものとすることや、(b) 振動または衝撃を前記析出した結晶に与えることも有効である。こうした要件を満足させる様にして操作することによって、析出させた結晶を効果的に剥離・落下させることができ、本発明の効果がより一層発揮される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明者らは、基本的に熱源を利用する方法を改良するという観点から、無水ピロメリット酸を効果的に回収する為の具体的な構成について、様々な角度から検討した。その結果、堅型回収器内に無水ピロメリット酸含有ガスを導入し、該無水ピロメリット酸をその結晶析出面上に結晶として析出させた後、該結晶析出面の温度を210～260℃に加熱する様によれば、前記冷却面と接触する部分の結晶の昇華圧によって、前記結晶析出面から前記結晶を剥離・落下させることができ、これによって高純度の無水ピロメリット酸結晶を変質等の不都合を発生させることなく、効率良く回収できることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明によれば、無水ピロメリット酸の融点である286℃程度まで加熱する必要がなく、エネルギーの増大が緩和されたものとなる。

【0013】以下、本発明を図面に基づいて更に詳細に説明する。図1は、本発明を実施する為の装置構成例を示したものである。図1において、筒状容器からなる堅型回収器1の下部には熱媒体を導入するための媒体入管2が設けられ、上部にはその導入した熱媒体を排出する媒体出管3が設けられており、堅型回収器1内壁とその内部に形成された結晶析出面4との間隙5に熱媒体を循環させるようになっている。また媒体入管2と対向する側には無水ピロメリット酸含有ガスを導入するためのガス流入管6が設けられ、媒体出管3と対向する側にはガス流出管7が設けられている。

【0014】図1に示した装置を用いて本発明を実施するに当たっては、無水ピロメリット酸含有ガスをガス流入管6を通して堅型回収器1内に導入し、無水ピロメリット酸の結晶析出面4上に無水ピロメリット酸を結晶として析出させた後、前記熱媒体を該結晶析出時の温度よ

りも高温の熱媒体に切り替えて、該結晶析出面4の温度を210～260℃好ましくは230～250℃に加熱する。これは210℃未満では剥離落下に時間がかかり過ぎ、260℃を超えると結晶が褐色となるからである。また上記問題点を克服するという観点からすれば、230～250℃に加熱することが好ましい。こうした構成を採用することによって、前記結晶析出面から無水ピロメリット酸結晶を剥離・落下させて高純度の無水ピロメリット酸が回収できる。またこうした本発明は、結晶析出面の表面温度を測定する設備を設けるだけで実施でき、装置が大型化したり複雑化することなく、定期検査の作業も楽になる。

【0015】結晶析出面の温度を210～260℃に加熱するだけで、該結晶析出面から結晶を剥離・落下することができる理由については次の様に考えることができる。図2は無水ピロメリット酸の各温度にける蒸気圧(昇華圧)を示したグラフである。即ち、無水ピロメリット酸の蒸気圧は温度が上昇するにつれて大きくなるが、210℃以上に加熱された時点の蒸気圧が結晶を剥離させるように作用し、前記結晶析出面から無水ピロメリット酸結晶を剥離・落下させることができるものと考えられる。この蒸気圧は約0.7mmHg以上であることが好ましく、更に2mmHg以上であることがより好ましい。これは約0.7mmHg以上の蒸気圧が結晶析出面からの結晶の剥離を増長させるものと考えられる。

【0016】尚本発明で上記加熱温度の上限を260℃としたのは、これ以上高温になると、無水ピロメリット酸が変質する恐れがあること、およびエネルギーコストが増大する、等の従来技術における不都合が顕在化するからである。

【0017】本発明を実施するに当たり、結晶析出面からの結晶の剥離・落下を容易にする為に、結晶析出面に研磨処理を施すことも有効である。こうした研磨処理としては、バフ研磨や電解研磨等が挙げられる。また結晶析出面に結晶の剥離・落下の障害になる部分がないことが好ましく、こうした観点からすれば、結晶析出面を構成する堅型回収器1を継目無管によって筒状容器とすることも有効である。

【0018】更に本発明においては、結晶に振動または衝撃を付与する方法を、前記した不都合が発生しない程度で付随的に併用して結晶を回収することも有効である。具体的にはバイブレーターやノッカーを用いて局所的な振動や衝撃を与える方法、回収器全体を振動させる方法、高压流体(液またはガス)を吹き付けて結晶を剥離させる方法、スートブローを用いる方法等が挙げられ、その駆動方法も電気式、機械式、圧力式等、特に限定されるものではない。こうした構成を採用すれば、両者による結晶剥離作用が、同時に結晶に与えられ、結晶回収効率をより高めることができる。尚本発明者らは、析出した結晶に音波による振動を与える方法を先に

提案しているが(特願平7-49963号)、本発明方法に併用する方法としてこの方法を採用することも有効である。また結晶に振動または衝撃を付与する方法と本発明を併用する場合には、通常時には結晶に振動または衝撃を付与する方法を実施して長期稼働し、それでも残った付着結晶が成長し回収器内を閉塞して冷却器からの結晶の取出しが困難になって装置を一旦停止しなければならない状況になったときに本発明方法を実施するような操業を行なうこともできる。

【0019】以下実施例によって本発明の効果をより具体的に示すが、本発明が下記実施例によって限定されるものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0020】

【実施例】五酸化バナジウムおよび二酸化チタンを主成分とする直径：5mmのペレット状触媒を、内径：1インチのステンレス鋼製反応管に充填し、デュレン濃度：20g/Nm³（空気1m³当たり）、空間速度5000Hr⁻¹、反応温度：385℃の条件で接触気液酸化し、無水ピロメリット酸を含有するガスを生成させた。このときのデュレンの転化率は99.8モル%であり、無水ピロメリット酸の選択率は65.0モル%であった。

【0021】こうして得られた生成ガス（無水ピロメリット酸含有ガス）を、一旦235℃に冷却した後、熱媒体によって180℃の一定温度に保った縦型回収器1内（直径：8インチ、長さ：4m、ステンレス鋼製継目無管）に導入し、無水ピロメリット酸を結晶析出面4上に結晶として析出させた。40時間捕集した後、結晶析出時よりも高温の熱媒体に入れ替え、下記表1に示す各温度で縦型回収器1内を加熱し、結晶析出面4と接触した部分の結晶を昇華させつつ、エアーノッカーを10分間に1回の割合で作動させながら、結晶を剥離・落下させて回収した。

【0022】上記実験による結晶落下までの所要時間、結晶回収率（反応生成量に対する回収率）、無水ピロメリット酸の製品品質を、下記表1に示す。尚表1中「粉碎」は、粉碎机「フィッツミルDSK-6型」（商品名：細川ミクロン製）を用い、ロストル3mmφ、回転数：1000rpmの条件で行なった。また「クレット値」とは、ジメチルスルホキシドの溶媒：50mlにサンプル：0.5gを溶解したときの吸光度（波長：400～265nm）係数を示し、「酸価」とは1g当たりの酸量であり、この酸価が低くなる程純度が悪いことを示している。

【0023】

【表1】

	加熱温度 (℃)						
	200	210	220	230	240	250	260
剥離落下の所要時間	10時間	10時間	5時間30分	2時間10分	50分	30分	20分
結晶の回収率	8.5%	45.0%	85.1%	85.4%	85.5%	84.7%	82.5%
(製品品質)							
結晶外観	—	白色	白色	白色	白色	白色	微褐色
結晶平均径 (μm)	—	600	550	600	600	550	500
高比重 粉碎前	—	0.65	0.67	0.65	0.65	0.61	0.51
高比重 粉碎後	—	0.83	0.85	0.83	0.81	0.81	0.76
クレット値	—	100	90	80	80	80	90
酸価 (KOHmg/g)	—	1025	1028	1029	1028	1027	1027

【0024】表1から明らかなように、本発明で規定する要件を満足させて結晶を回収することによって、高純度の無水ピロメリット酸が効率良く回収できることが分かる。尚加熱温度が210℃のときの結晶回収率が悪いが、これは剥離落下の所要時間を長くすれば、更に高い値が得られるものと考えられる。

【0025】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、比較的簡単な装置構成で実施でき、析出した結晶を簡単に且つ効率良く、しかも変質等の不都合を発生させることなく高純度の無水ピロメリット酸を回収することができた。

【図面の簡単な説明】

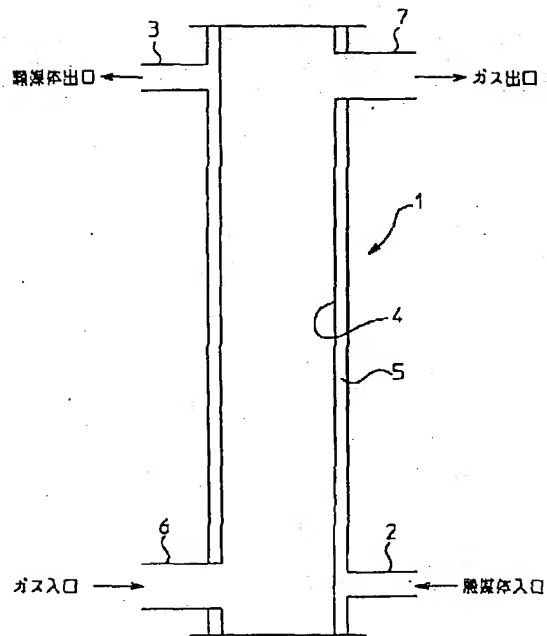
【図1】本発明を実施する為の装置構成例を示す概略説明図である。

【図2】無水ピロメリット酸の各温度における蒸気圧を示したグラフである。

【符号の説明】

- 1 回収器
- 2 媒体入管
- 3 媒体出管
- 4 結晶析出面
- 5 間隙
- 6 ガス流入管
- 7 ガス流出管

【図1】



【図2】

